

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10199531
PUBLICATION DATE : 31-07-98

APPLICATION DATE : 07-01-97
APPLICATION NUMBER : 09011998

APPLICANT : TOKAI CARBON CO LTD;

INVENTOR : YAMADA CHOMEI;

INT.CL. : H01M 4/58 C01B 31/02 C10C 3/02 C10C 3/04 C10C 3/10 C10C 3/14 H01M 4/02
H01M 4/04

TITLE : MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE CARBON MATERIAL FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the charging/discharging capacity of a battery as a result of formation of many structural defects in powdery particlelike carbon material so as to increase the quantity of effective void, by processing and pulverizing pitches with softening point, the rate of optically anisotropic region and quinoline non-soluble component is in a specified range at temperature rising rate and firing temperature within specific ranges to manufacture powdery particlelike carbon material.

SOLUTION: Pitches of petroleum, coal, etc., having a softening point higher than 280°C, the rate of optically anisotropic region more than 50% and quinoline non-soluble component more than 70% are used as raw material, a negative electrode carbon raw material is obtained by processing the abovementioned raw material in such a way as increasing the temperature up to 700 to 1000°C at a temperature increasing rate of more than 7°C/min within an inert gas environment to fire and thereafter pulverize. Hereat, carbonization achievement rate after firing is low and charging/discharging capacity is decreased if the softening point is less than 280°C. In addition, if the rate of optically anisotropic range is less than 50% and quinoline non-soluble component is less than 70%, charging/discharging capacity is small in either case. With regard to the inert gas, it is desirable to employ nitrogen, and the particle diameter of powdery particulate shape carbon material is preferably set in a range from 5 to 30µm.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

特開平10-199531

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
C 0 1 B	31/02	1 0 1	C 0 1 B	31/02
C 1 0 C	3/02		C 1 0 C	3/02
	3/04			3/04
	3/10			3/10
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号 特願平9-11998			(71) 出願人 000219576	
(22) 出願日 平成9年(1997) 1月7日			東海力ーボン株式会社	
			東京都港区北青山1丁目2番3号	
			(72) 発明者 山田 朝明	
			東京都港区北青山一丁目2番3号 東海力ーボン株式会社内	
			(74) 代理人 弁理士 福田 保夫 (外1名)	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極炭素材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高放電容量及び高サイクル特性を示すリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 軟化点280℃以上、光学異方性領域の割合が50%以上、キノリン不溶分70%以上のピッチ類を原料とし、これを不活性ガス雰囲気中、7℃/分以上の昇温速度で700～1000℃の温度範囲まで昇温し、該温度雰囲気内で焼成し、焼成後粉碎するリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟化点 280°C 以上、光学異方性領域の割合が 50% 以上、キノリン不溶分 70% 以上のピッチ類を原料とし、これを不活性ガス雰囲気中、 $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲まで昇温し、該温度範囲内で焼成した後、粉砕することを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電容量を向上させる上で有用なリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は高エネルギー密度を有する電池として、ポータブル機器の普及に伴いその需要も高まっている。このリチウム二次電池は、負極活物質としてリチウム、正極活物質として金属カルコゲン化合物や金属酸化物を用い、電解液として非フロン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた電解液を用いて構成される。

【0003】リチウムイオン二次電池が実用化可能となったのは、負極材料として安全性に問題のあったリチウム金属に代わり、リチウムイオンをインターカレートした炭素材料が安定したドーパ材料となることが発見されてからであり、リチウムイオン二次電池の実用化と性能向上に果たす炭素材料の役割は大きい。こうした中で炭素材料の特性についての研究が盛んに行われており、特に黒鉛化されていない炭素材料は、黒鉛の理論容量 372mAh/g を大きく上回る容量が得られた大容量負極材料として注目されている。また、この炭素材料をX線バラメータで規定したものも多く、例えば、炭素のX線回折におけるC軸方向の結晶格子の厚み(Lc)が 200Å オングストローム以下であって、かつA軸方向の結晶格子の厚み(La)との比Lc/Laが 1.3 以上である炭素材料(特開平4-190556号公報)、Laが 150Å オングストローム以上であって、かつLc/Laが 1.67 以下である炭素材料等が提案されている(特開平4-190557号公報)、また、格子間隔(d002)が 3.45Å オングストローム以下であって、かつLcが 300Å オングストローム以上の負極性能に優れた炭素材料(特開平4-188559号公報)、d002が $3.35\sim 3.40\text{Å}$ であって、かつLcおよびLaが 200Å オングストローム以上であり、かつ真密度が $2.00\sim 2.25\text{g/cm}^3$ である炭素材料(特開平4-184862号公報)等が提案されている。

【0004】また、このような難黒鉛化性炭素材料や低熱処理炭素材料はリチウムの吸着サイトが黒鉛のいわゆる層間存在するのではなく、構造内の欠陥やボイドに存在すると言われている。このため、炭素材料の評価に黒鉛化度に対する手法としてキャビティと呼ばれるバ

ラメータを用いた方法(第35回電池討論会要旨集2B08)、その構造内部に欠陥やボイドを形成するため、コールタールから得られるメソフェーズ小球体を特定の熱処理をし、その後 1000°C 以上の高温で焼成する方法(特開平7-272725号公報)、原料を不活性雰囲気中、 10kgf/cm^2 以上の圧力及び 600°C 以下の前処理をし、その後本焼成を行う方法(特開平7-249411号公報)等が提案されている。しかしながら、上記方法で得られたリチウム二次電池用負極炭素材料はいずれも高容量及び高いサイクル特性を示すものの、未だ不十分であり、さらに、簡易な方法で得られ優れた電池特性を示す負極炭素材料の開発が切望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高放電容量及び高サイクル特性を示すリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、軟化点、光学異方性領域及びキノリン不溶分がそれぞれ特定範囲にあるピッチ類を、昇温速度 $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、焼成温度 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の条件で処理し、その後粉砕して粉粒状炭素材とする方法をとれば、該粉粒状炭素材に数多くの構造欠陥が生成し有効ボイド量が増加し、二次電池の容量が増大することを思い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、軟化点 280°C 以上、光学異方性領域の割合が 50% 以上、キノリン不溶分 70% 以上のピッチ類を原料とし、これを不活性ガス雰囲気中、 $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲まで昇温し、該温度範囲内で焼成した後、粉砕することを特徴とするリチウム二次電池用負極炭素材の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の方法において、原料は、軟化点 280°C 以上、光学異方性領域の割合が 50% 以上、キノリン不溶分 70% 以上のピッチ類である。ピッチ類としては、特に制限されず、石油ピッチ及び石灰ピッチ等が挙げられ、このうち、石油ピッチが好ましい。

【0009】軟化点は、 280°C 以上であり、 300°C 以上 350°C 以下が好ましい。軟化点が 280°C 未満では焼成後の炭化得率の低下だけでなく、リチウム二次電池用負極炭素材として用いた場合充放電容量が小さくなる。

【0010】光学異方性領域とは、ピッチ類の加熱により出現する多環芳香族分子の液晶体を用い、この割合としては 50% 以上であり、 80% 以下が好ましい。この割合が 50% 未満では焼成後にリチウム二次電池用負極炭素材として用いた場合充放電容量が小さくより好ましくない。なお、光学異方性領域の割合は偏光顕微鏡観察により光学的に異方性を有する面積比をさす。

【0011】キノリン不溶分は、70%以上であり、70%以上90%以下が好ましい。キノリン不溶分が70%未満ではやはり焼成後の充放電容量が小さくなり好ましくない。

【0012】上記原料としての特定性状を有するピッチ類は、例えば、石油系や石炭系のタール又はピッチ等を常圧もしくは加圧下において、300℃～500℃で熱処理し、この際、元原料の石油ピッチ等の性状に合わせて適宜条件を選択し処理することによって得られるものである。

【0013】次に、上記原料を不活性ガス雰囲気中、7℃/分以上の昇温速度で700～1000℃の温度範囲まで昇温し、該温度範囲で焼成する。不活性ガスとしては、特に制限されないが窒素を用いることが好ましい。また、上記焼成中はガス発生を伴うこと及び均熱性維持のためトンネル炉を使用することが好ましい。

【0014】昇温速度は、7℃/分以上であり、10℃/分以上30℃/分以下が好ましい。昇温速度が7℃/分未満では黒鉛の理論容量を超えるような大きな充放電容量は得られない。該昇温速度で700～1000℃、好ましくは800℃～900℃の温度範囲まで昇温し、該温度で0.5時間以上保持し焼成する。700℃未満では充放電容量は大きくなるが、充放電を繰り返すとサイクル特性が低下する。また、1000℃を超えると充放電容量が低下する。また、保持時間が0.5時間未満では充放電容量値にばらつきを生じやすくなる。

【0015】焼成した炭素材は、焼成後粉碎することにより適当な粒径を有する粉粒状炭素材とする。該粉碎工程は、焼成前の原料ピッチ段階や焼成中間段階で行うと充放電容量が低下してしまう。該粒径としては、特に制限されないが、例えば5～30μmとするのが好ましい。また、粉碎手段としては一般的に使用されるどのような粉碎機でも使用可能であるが、好ましくはジェットミルを使用するのがよい。

【0016】上記方法により作製された負極炭素材は、例えば上記原料ピッチ類の特定性状の範囲を超えて作製された炭素材と比較した場合、X線回折測定より求められる面間隔d(002)やC軸方向長さ(Lc)に差はないものの、電池としたときの充放電容量に大きな差が現われる。これは本発明に係る炭素材の層間にリチウムが吸蔵されるのではなく、多形形成された構造欠陥、ポイド及びキャビティ等のミクロポアに吸蔵されるためと考えられる。

【0017】このようにして得られた炭素材は、リチウム二次電池の負極材として適している。前記負極材は炭素材単独で形成してもよく、結合剤、例えば、前記炭素質化可能な結合剤、熱硬化性樹脂、フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂と併用して負極材を形成してもよい。

【0018】上記負極材を備えるリチウム二次電池としては、特に制限されないが、該負極、正極、電解液、セ

パレータ、集電体、ガasket、封口板及びケース等により構成され、これらは常法により組み立てることができる。

【0019】正極活性物質としては、例えば、 TiS_2 、 MoS_3 、 VSe_2 等の金属カルコゲン化合物、 CoO_2 、 Cr_2O_5 等の金属酸化物等が挙げられる。電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。また、該二次電池は、ポータブル電子機器の電源、各種メモリやソーラーバッテリーのバックアップ電源、電気自動車、電力貯蔵用バッテリーなどの広い用途に使用できる。

【0020】

【発明の効果】本発明方法により得られた負極炭素材を用いて構成されたリチウム二次電池は、充放電容量が大きく、また充放電を繰り返すサイクル特性も優れる。

【0021】

【実施例】次に、実施例を上げて本発明をさらに説明するが、これは単に例示であって本発明を制限するものではない。

【0022】実施例1～4

(炭素材の調製)軟化点350℃、光学異方性領域の割合が60%、キノリン不溶分84%、平均粒径5mmの石油ピッチを20℃/分の昇温速度で表1に示す焼成温度まで昇温し、該温度で1時間保持して焼成した。その後ジェットミルを使用して粉碎し、平均粒径が15μmとなるように分級し負極用炭素材とした。

【0023】(負極体の作製)負極用炭素材92重量部及びポリフッ化ビニリデンが8重量部となるようにポリフッ化ビニリデンにN-メチルピロリドンで溶解して加えて混合し、液相で均一に攪拌した後、乾燥させペースト状とした。得られたペースト状負極物質を銅箔に塗布し、150℃で1時間乾燥することにより負極重量20mg、厚み100μmの負極体を作製した。

【0024】(電池特性の測定)電池は、電解液にエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶媒に1Mの $LiClO_4$ を溶解したものを使用し、対極、参照極が金属リチウムの3極セルとした。得られたリチウム二次電池の放電特性は、電流密度25mA/gの定電流充放電下で測定した。充電停止電位0V、放電停止電位2Vとし、3サイクル目と10サイクル目の放電容量で評価した。結果を表1に示す。

【0025】実施例5及び6

昇温速度20℃/分に代えて、10℃/分(実施例5)及び30℃/分(実施例6)とする以外は、実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0026】比較例1～4

焼成温度700℃に代えて、600℃(比較例1)及び1100℃(比較例2)とする以外は、実施例1と同様の方法で行った。また、昇温速度20℃/分に代えて、5℃/分(比較例3)とする以外は、実施例1と同様の

方法で行った。結果を表1に示す。

【表1】

【0027】

	焼成温度 (℃)	昇温速度 (℃/分)	放電容量 (mAh/g)		
			3サイクル	10サイクル	10サイクル/3サイクル
実施例1	700	20	675	598	0.89
実施例2	800	20	640	661	0.94
実施例3	900	20	530	512	0.97
実施例4	1000	20	422	411	0.97
実施例5	800	10	508	472	0.93
実施例6	800	30	689	637	0.92
比較例1	800	20	830	420	0.51
比較例2	1100	20	345	339	0.98
比較例3	800	5	352	335	0.95
比較例6	800	20	480	439	0.91

【0028】実施例7

軟化点300℃、光学異方性領域の割合が53%及びキノリン不溶分74%の石油ピッチを用い、焼成温度800℃、昇温速度30℃/分とした以外は実施例1と同様の方法により行った。結果を表2に示す。なお、参考のために実施例6の結果を表2にも示す。

【0029】比較例4及び5

軟化点250℃、光学異方性領域の割合51%及びキノ

リン不溶分64%（比較例4）、軟化点300℃、光学異方性領域の割合45%及びキノリン不溶分70%（比較例5）の石油ピッチを用い、焼成温度800℃、昇温速度30℃/分とした以外は実施例1と同様の方法により行った。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

	原料特性			放電容量 (mAh/g)		
	軟化点 (℃)	光学異方性 成分割合 (%)	キノリン不溶分 (%)	3サイクル	10サイクル	10サイクル/ 3サイクル
実施例6	350	60	84	689	637	0.92
実施例7	300	53	74	547	504	0.92
比較例4	250	51	64	369	349	0.95
比較例5	300	45	70	398	366	0.92

【0031】比較例6

軟化点350℃、光学異方性領域の割合が60%、キノリン不溶分84%、平均粒径5mmの石油ピッチを予めジェットミルを使用して粉砕し、平均粒径が100μmとなるように分級した。次いで、粉砕石油ピッチを20℃/分の昇温速度で800℃まで昇温し、該温度で焼成し、これを負極用炭素材とした。負極体の作製は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示した。なお、実施例5～7及び比較例1～6の電池特性の測定方法は実施例1と同様の方法で行った。

【0032】実施例1～7では、いずれも高い充放電容量及び優れたサイクル特性を示している。一方、焼成温度が低すぎても（比較例1）、高すぎても（比較例2）、また、昇温速度が遅すぎても（比較例3）放電特性は劣る。また、原料ピッチとして、軟化点が低く、かつキノリン不溶分が小さすぎても（比較例4）、光学異方性領域の割合が小さすぎても（比較例5）放電特性は劣る。また、粉砕工程を原料ピッチの段階で行なうと放電特性は劣る（比較例6）。

フロントページの続き

(5)Int. Cl.⁶

C10C 3/14

H01M 4/02

4/04

識別記号

F I

C10C 3/14

H01M 4/02

4/04

D

A